

С.В. Шульга¹, Д. Л. Старокадомский², А.М. Левина³, А.В. Зорина⁴, В.М. Огенко¹

ВЛИЯНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИКОМПОЗИТОВ

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина, E-mail: sergey.v.shulga@gmail.com*

² *Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

³ *ЗАО «Инновационный центр «Бирюч»»
ул. Белая Вежа, 1, с. Малобыково, Красногвардейский р-н., Белгородская обл., 309927, Россия*

⁴ *Воронежский государственный университет
Университетская пл., 1, Воронеж, 394006, Россия*

Исследовано влияния микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) на свойства эпоксикомпозитов. Обсуждена зависимость деформации наполненных образцов и их прочности от концентрации и вида наполнителя. Методом оптической микроскопии исследована поверхность сколов эпоксикомпозитов после их разрушения. Показано, что добавки МКЦ способствуют уменьшению хрупкости эпоксиполимерного композита при испытаниях на сжатие, повышению прочности на разрыв, а также снижению усадки.

Ключевые слова: микрокристаллическая целлюлоза, наполнитель, полиэпоксид, эпоксикомпозит

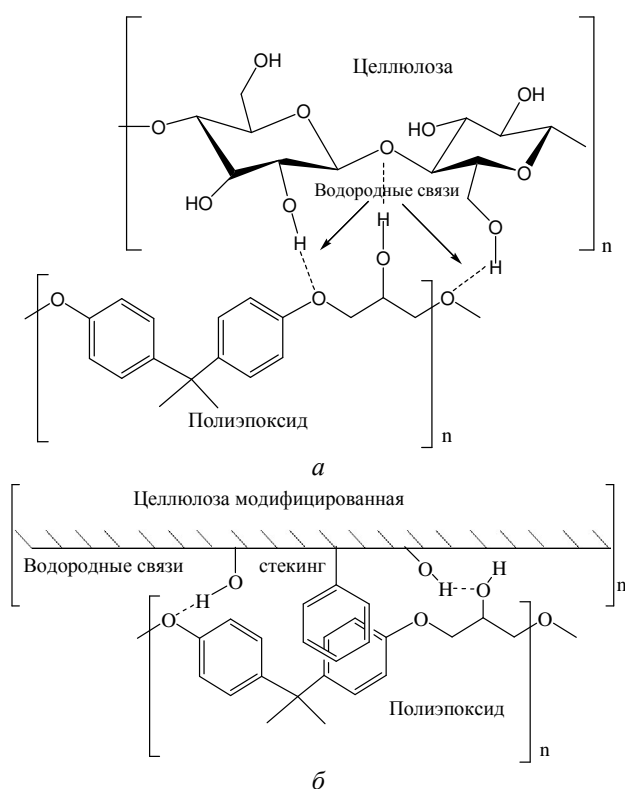
ВВЕДЕНИЕ

С открытием полиэпоксидных смол популярность этих материалов растет, появляются новые сферы их применения. К примеру, значительный коммерческий успех имела идея использования эпоксиполимеров (ЭП) в качестве покрытий для наливных полов. Существенные объемы эпоксидных смол потребляются упаковочной промышленностью, прежде всего для покрытий жестяных упаковок. Полиэпоксиды продолжают использоваться в качестве компаундов в электронике, авто-, авиакосмической промышленности, как бытовые клеи. Наряду с полиэфирными субстанциями, эпоксидные смолы составляют основу производства связующих для стеклопластиков, базальто- и углепластиков, т.е. материалов, производство которых на мировом рынке в последние годы вновь демонстрирует рост. Вместе с тем, ведутся исследования добавок микро- и наноразмерных частиц в полиэпоксидные композиции с целью улучшения выбранных параметров готового композитного материала, таких как

прочность, износостойкость, снижение усадки [1–3]. Существует спрос на разработку эпоксидных компаундов и связующих с повышенными характеристиками по химической и термической стойкости [4–11].

МКЦ производится из возобновляемого растительного сырья. Она используется в пищевой промышленности, производстве косметики, а также в качестве наполнителей в пластических массах, компонента мембран, фильтров, различных адсорбентов [12–14]. Величина, цвет зерен и удельная поверхность МКЦ регулируется на последних стадиях крупнотоннажного промышленного производства. В настоящее время МКЦ и нанокристаллическая целлюлоза – это доступные материалы, которые обладают свойствами загустителя и образуют устойчивые гели в водных средах, а по своим структурным параметрам могут найти применение в составе композитов. Такие наполнители привлекательны за счет выбора размера и свойств поверхности микро или наноразмерных частиц. Бета-d-глюкопиранозный цикл целлюлозы содержит три гидроксильные группы, что

позволяет проводить направленные реакции модификации ее остова [15–17]. Поскольку продукт полимеризации ЭД-20 содержит значительное количество гидроксильных групп (как и поверхность целлюлозы) и мостиковых атомов кислорода – то взаимодействие в системе «эпоксидный полимер – МКЦ» имеет нековалентную составляющую (рис. 1 а).



Кроме наличия в такой системе водородных связей, в случае применения модифицированной целлюлозы связь полимер-наполнитель упрочняется за счет других слабых взаимодействий (рис. 1 б). Также существует возможность прямой сшивки полимера через линкерные группы – рис. 1 в.

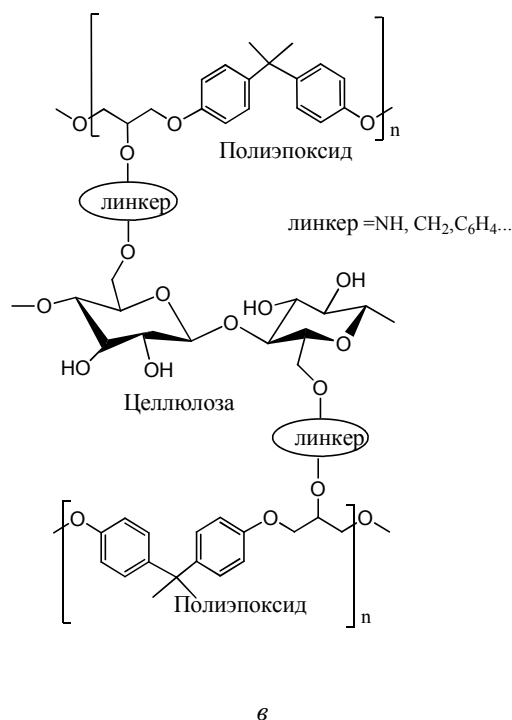


Рис. 1. Химические связи и нековалентные взаимодействия в системе целлюлоза – полиэпоксид

Сравнительно хорошая совместимость МКЦ со смолой заметна визуально, после введения 1–30 масс. % МКЦ в смолу. При повышении концентрации до 40 масс. % целлюлозы композиция становится трудно-формуемой и склонной к рассыпчатости, а при большем содержании наполнителя композит не формируется (рассыпается). Таким образом, смолоёмкость МКЦ лежит в пределах 0–40 масс. %, исследования механической прочности проводились для образцов с содержанием наполнителя в диапазоне 0–30 масс. %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовалась микрокристаллическая целлюлоза марки Ц – (средний размер частиц 10–20 мкм), ЦК – крупнозернистая МКЦ

(средний размер частиц 150–200 мкм). ЦГ – гидрофобизированная целлюлоза (средний размер частиц 10–20 мкм) производства ВНИИСС (г. Рамонь, Воронежская обл., РФ), материалы соответствуют ТУ 9199-001-07508109-2004. Эпоксидная смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) и отвердитель ПЭПА ТУ 2413-357-00203447-99 производства «Завода органических продуктов», г. Дзержинск РФ.

Процедура осушки целлюлозных наполнителей: в круглодонную колбу, снабженную ловушкой (стеклянный фильтр с керном и муфтой), загружается навеска (50–100 г) МКЦ. Колба присоединяется к роторному испарителю, процесс осушки проводится при 100 °С, давлении до 1 мм.рт.ст. в течение 2–3 ч. Остаточное содержание влаги в высушенных целлюлозных образцах до 2 масс. %.

Приготовление эпоксикомпозитов: для получения композитов, в эпоксидную смолу вводили отвердитель ПЭПА (12.5 масс. %), наполнитель (0–30 масс. % к органической фазе) и отверждали при комнатной температуре. Для испытаний на сжатие освобождённую от пузырьков (прогреванием при 100 °С) композицию заливали в цилиндрические полипропиленовые формы. По истечении 2–3 суток заготовки полимера извлекали и термообработывали при 100 °С в течение 2 ч. Из них методом шлифовки получали цилиндрические образцы диаметром до 10 мм и высотой 12 мм. Для механических испытаний образцы прогревали при 75 °С в течение 2 часов.

Прочностные испытания на сжатие выполняли по ГОСТ 4651-68 (пресс Shopper). Расчет прочности на сжатие σ проводили, разделяя полученное значение усилия испытания F на площадь образца 0.7 см^2 , при диаметре 9.5 мм. При расчете среднего значения при прочностных испытаниях исходили из требований ГОСТ 14359-69 и 11.004-74, с дополнениями. Из 5–10 измерений удалялись 1–2 наименьших (как правило, обусловленных дефектами изготовления), остальные усреднялись.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Разрушение исследованных эпоксиполимеров проходило по классической схеме с возникновением двух пределов (порогов). Первый – предел текучести σ , отображает пластическую деформацию, при которой образец «бочкуется», что характерно при испытаниях пластиков и металлов [11].

После достижения предела текучести σ полиэпоксидный образец сохраняет способность сопротивляться сжатию ещё некоторое время. В нашем случае напряжение сопротивления образца стабилизируется, а затем продолжает нарастать до второго предела (порога) прочности, именуемого иногда пределом разрушения.

Как видно из табл. 1, прочность на сжатие, как правило, уменьшается после введения целлюлозы. При использовании МКЦ обнаруживается явная пластификация образцов. Вместе с тем, усиливающий эффект возможен: например, он проявляется в случае с 5 масс. % наполнителя Ц, когда рост «предела прочности» составляет 10 %, а «предела окончательного разрушения» – свыше 15 % (табл. 1, серия 2).

Таблица 1. Значения нагрузки разрушения при сжатии и модуля упругости образцов

Серия 1	Образец сравнения (0% наполнителя)	Композит с 5 % ЦК	Композит с 30 % ЦК
нагрузка F (кгс)	663	552	549
предел прочности σ (разрушающее напряжение при сжатии), кгс/см ²	1319	1098	1092
$E \cdot 10^4$ (модуль упругости)	2.2	1.71	1.3
Серия 2	Образец сравнения (0 % наполнителя)	Композит с 5 % Ц	Композит с 5 % ЦГ
нагрузка F (кгс)	900–1200	990–1400	870–900
предел прочности – предел разрушения			

Текстура и влияние на неё микроцеллюлозы просматривается из сравнения фотоизображений на рис. 2. Ненаполненный образец отличается хрупким разрушением с образованием осколков стеклообразного типа (рисунки 2-1А, Б, В). В образцах, содержащих МКЦ, характер разрушения другой, типичный для композитного материала – с малыми сколами. Ещё более цельным оказывается композит с гидрофобизированной целлюлозой.

Наполненные целлюлозой композиты не разрушаются хрупким образом, они обладают порогом текучести, при нагрузке происходит пластическая деформация материала и отсутствует разлет осколков, в отличие от ненаполненных образцов сравнения.

Заметный рост физико-механических свойств проявляется при повышении процента наполнения до 30 масс. % (табл. 2). В этом случае возрастает адгезионная прочность на

отрыв. Визуально 30 %-й композит больше похож не на полиэпоксид, а на древесно-полимерный материал, при этом он приобретает высокую сопротивляемость к

раздиру и прочно удерживается на поверхности подложки (с трудом отделяется от металлической пресс-формы).

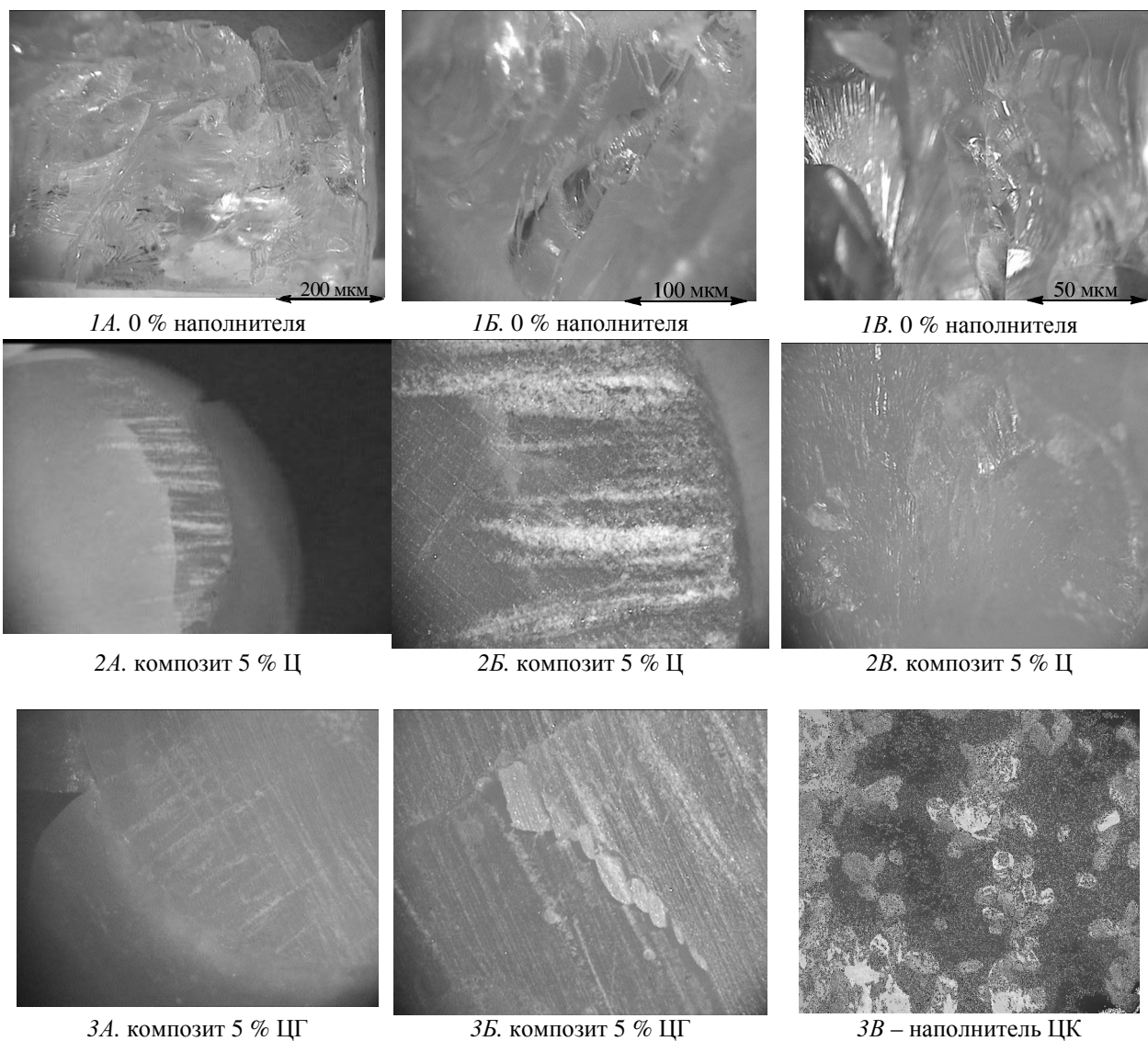


Рис. 2. Фотографии верхней поверхности разрушенных испытаниями на сжатие цилиндрических образцов 1А-3Б и крупнозернистой МКЦ (фото 3В)

Таблица 2. Значения разрушающей нагрузки (площадь склейки 4.9 см²) на отрыв

Наполнитель, (масс. % содержания)	Разрушающая нагрузка O , кгс/см ²	$O_{\text{среднее}}$ (кгс)	ΔO (%)
образец сравнения, (0%наполнителя)	460 – 510 – 575 – 720 – 760 – 880	700	0
5 % ЦК	475 – 620 – 665 – 720 – 750	688	-1
30 % ЦГ	590 – 625 – 785 – 800 – 825 – 865	780	+13

Таблица 3. Прочность адгезии к стеклопластику (нагрузка разрушения склеенных пластин площадью 3 см²)

Наполнитель (масс. % содержания)	Разрушающая нагрузка T , кгс/см ²	$T_{\text{средн}}$ (кгс)	Δ (%)
образец сравнения (0 % наполнителя).	135 – 190 – 210	178	0
5 % Ц	190 – 190 – 200 – 210	198	+11
5 % ЦГ	190 – 200 – 211 – 215	204	+15

Данные испытаний (табл. 2) приведены для образцов с целлюлозой крупнозернистой (ЦК) и гидрофобизированной целлюлозой ЦГ, курсивом указывается отбрасываемое при усреднении значение нагрузки.

Как видно из табл. 3, адгезионная прочность склеек стеклопластика незначительно зависит от наличия целлюлозы, при содержании наполнителя 5 масс. %. Прочность эпоксикомпозитов возрастает на 11–15 % по сравнению с ненаполненными образцами.

ВЫВОДЫ

Экспериментально подтверждено, что наполненные целлюлозой эпоксикомпозиты не разрушаются хрупким образом, они обладают порогом текучести, при нагрузке происходит пластическая деформация материала, отсутствует разлет осколков при сжатии образцов. Гидрофобная целлюлоза может найти применение как усиливающий адгезию

наполнитель. Методом оптической микроскопии исследована поверхность сколов эпоксикомпозитов после их разрушения, показана зависимость деформации исследуемых материалов при механических нагрузках от содержания и вида наполнителя. Результаты исследований могут найти практическое применение в производстве изделий из композитных материалов в авиа-, авто- и судостроении. Перспективным видится исследование возможности применения нано- и микрокристаллической целлюлозы в композиции загустителей косметического назначения.

Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 (договор N02.G25.31.0007) при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Вплив мікрокристалічної целюлози на фізико-механічні властивості епоксикомпозитів

С.В. Шульга, Д. Л. Старокадомський, А.М. Левіна, А.В. Зоріна, В.М. Огенко

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна, sergey.v.shulga@gmail.com*

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

ЗАТ «Інноваційний центр «Бірюч»»

вул. Біла Вежа, 1, с. Малобиково, Червоногвардійський р-н, Білгородська обл., 309927, Росія

Воронізький державний університет

Університетська пл., 1, Вороніж, 394006, Росія

Досліджено вплив мікрокристалічної целюлози (МКЦ) на властивості епоксикомпозитів. Обговорено залежність деформації наповнених зразків та їх міцності при механічному впливі від концентрації і виду наповнювача. Методом оптичної микроскопії досліджено поверхню зколів

епоксикомпозитів після їх руйнування. Показано, що добавки МКЦ сприяють зменшенню крихкості епоксиполімерного композиту при випробуваннях на стискання, підвищується міцність на розрив, а також знижується усадка матеріалу.

Ключові слова: мікрокристалічна целюлоза, наповнювач, поліепоксид, епоксикомпозит

Effect microcellulose on physical and mechanical properties of epoxycomposites.

S.V. Shulga, D.L. Starokadomsky, A.M. Levina, A.V. Zorina, V.M. Ogenko

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

32/34 Akademician Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine, sergey.v.shulga@gmail.com

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

JSC «Innovation Center «Biryuch»»

1 White Tower, p. Malobykovo, Belgorod reg., Krasnogvardejskij distr., 309927, Russia

Voronezh State University

1 Universitetskaya pl., Voronezh, 394006, Russia

The effect of additive microcrystalline cellulose on physical and mechanical properties of epoxycomposites was investigated. The dependence of the deformation of samples and their tensile strength on the concentrations and type of fillers was discussed. Chipping epoxycomposites after their destruction was studied by light microscopy of the surface. It has been shown that additives may reduce the brittleness of MCC epoxycomposites under compressive tests, tensile strength becomes higher and reduction of shrinkage is decreased.

Keywords: microcrystalline cellulose, filler, polyepoxide, epoxycomposites

ЛИТЕРАТУРА

1. Старокадомский Д.Л. О влиянии содержания немодифицированного нанодисперсного кремнезёма различной удельной поверхности на физико-механические свойства эпоксиполимерных композитов // Журн. Прикл. химии. – 2008. – № 12. – С. 2045–2051.
2. Choi Y.Y., Lee S.H., Ryu S.H. Effect of silane functionalization of montmorillonite on epoxy/montmorillonite nanocomposite // Polymer Bulletin. – 2009. – V. 63. – P. 47–55.
3. Старокадомский Д.Л. О рынке композитов сегодня; интервью из первых уст // Композитный мир. – 2009. – Т. 12. – С. 11–12.
4. Демченко В.Л., Штомпель В.И., Віленський В.О. Особенности структуры композитів на основі полімеру сітчастої

REFERENCES

1. Starokadomsky D.L. About influence of non-modified nanosilica on physico-chemical properties of epoxy-polymer composites. *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. **12**: 2045 [in Russian].
2. Choi Y.Y., Lee S.H., Ryu S.H. Effect of silane functionalization of montmorillonite on epoxy/montmorillonite nanocomposite. *Polym. Bull.* 2009. **63**: 47.
3. Starokadomsky D.L. About market of composites today. *Kompozitnyy mir.* 2009. **12**: 11 [in Russian].
4. Demchenko V.L., Shtompel V.I., Vilensky V.O. About structure of composite from net polymers with oxides of Fe(III) and Al(III).

- будови та оксидів Fe(III) та Al(III), сформованих у постійному електричному полі // Полімерний журнал. – 2009. – Т. 31, № 3. – С. 235–243.
5. Lepoittevina B., Pantoustiera N., Devaickenaerea M. at al. Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerisation and melt intercalation: a masterbatch process // *Polymer*. – 2003. – V. 44, N 7. – P. 2033–2040.
 6. Добротвор І.Г., Стухляк П.Д., Букетов А.В. Визначення діапазонів оптимального вмісту дисперсного наповнювача в епоксикомпозитах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – Т. 6. – С. 32–39.
 7. Луно В.А., Струк В.А., Авдейчик С.В. К механизму действия допинговых наноразмерных модификаторов в полимерной матрице // Пластические массы. – 2007. – Т. 8. – С. 36–39.
 8. Greef N., Gorbatikh L., Godara A. et al. The effect of carbon nanotubes on the damage development in carbon/fiber epoxy composites // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – P. 4650–4664.
 9. Gao L., Chou T., Thostenson E.T. at al. In situ sensing of impact damage in epoxy/glass fiber composites using percolating carbon nanotube networks // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – P. 3382–3385.
 10. Герасин В.А., Антипов А.К., Карбушев В.В. и др. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 4. – С. 303–332.
 11. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. – Киев: Наукова Думка, 1991.
 12. Roy D., Semsarilar M., Guthrie J.T., Perrier S. Cellulose modification by polymer grafting: a review // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – P. 2046–2064. DOI: 10.1039/B808639G
 13. Галыш В.В., Картель М.Т., Милутин В.В. Синтез и сорбционные свойства комбинированных целлюлозно-неорганических сорбентов для концентрирования цезия-137 // Сб. Поверхность. – 2013. – Вып. 5(20). – С. 135–144.
 14. Filho E.S., Junior L.S., Silva M.F. et al. Surface cellulose modification with 2-*Polym. J.* 2009. **31**(3): 235 [in Ukrainian].
 5. Lepoittevina B., Pantoustiera N., Devaickenaerea M. Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerisation and melt intercalation: a masterbatch process. *Polymer*. 2003. **44**(7): 2033.
 6. Dobrotvor I., Stuhlak P., Buketov A. Optimisation of dispersed filler in epoxycomposites. *Phys.-Chem. Mechanics of Materials*. 2009. **6**: 32 [in Ukrainian].
 7. Lyopo V., Struk V., Avdeychik S. About mechanism of doping nanomodifiers in polymer matrix. *Plastic Masses*. 2007. **8**: 36 [in Russian].
 8. Greef N., Gorbatikh L., Godara A. et al. The effect of carbon nanotubes on the damage development in carbon/fiber epoxy composites. *Carbon*. 2011. **49**: 4650.
 9. Gao L., Chou T.W., Thostenson E.T., Zhang Z., Coulaud M. In situ sensing of impact damage in epoxy/glass fiber composites using percolating carbon nanotube networks. *Carbon*. 2011. **49**(10): 3382.
 10. Gerasin V., Antipov A., Karbuchev V. Kulichikhin V.G., Karpacheva V.G., Tal'roze R.V., Kudryavtsev Ya.V. New means to create a new polymer nanocomposites: from construction materials to hi-tec devices. *Uspehi Himii*. 2013. **82**(4): 303 [in Russian].
 11. Lipatov Yu.S. *Physico-chemistry of filled polymers*. (Kiev: Naukova Dumka, 1991) [in Russian].
 12. Roy D., Semsarilar M., Guthrie J.T., Perrier S. Cellulose modification by polymer grafting: a review. *Chem. Soc. Rev.* 2009. **38**: 2046. DOI: 10.1039/B808639G
 13. Galysh V.V., Kartel N.T., Milutin V.V. Synthesis and sorption properties of combined cellulose-inorganic sorbents for concentration of cesium. In: *Poverkhnost' ("Surface")*. 2013. **5**(20): 135 [in Russian].
 14. Filho E.S., Junior L.S., Silva M.F. et al. Surface cellulose modification with 2-

- aminomethylpyridine for copper, cobalt, nickel and zinc removal from aqueous solution // *Materials research*. – 2013. – V. 16, N 1. – P. 79–87.
15. Klemm D., Philipp B., Heinze T. *Comprehensive Cellulose Chemistry*, WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 1998.
16. Low M., Somers J., Kho H.S. et al. Fabrication and properties of recycled cellulose fibre-reinforced epoxy composites // *Composite Interfaces*. – 2009. – V. 16. – P. 659–669.
17. Kuo Pei-Yu, Yan N., Sain M. Influence of cellulose nanofibers on the curing behavior of epoxy/amine systems // *European Polymer Journal*. – 2013. – V. 49. – P. 3778–3787.
- aminomethylpyridine for copper, cobalt, nickel and zinc removal from aqueous solution. *Materials research*. 2013. **16**(1): 79.
15. Klemm D., Philipp B., Heinze T. *Comprehensive Cellulose Chemistry*. (Weinheim, Germany: WILEY-VCH, 1998).
16. Low I.M., Somers J., Kho H.S., Davies I.J., Latella B.A. Fabrication and properties of recycled cellulose fibre-reinforced epoxy composites. *Composite Interfaces*. 2009. **16**(7–9): 659.
17. Kuo Pei-Yu, Yan N., Sain M. Influence of cellulose nanofibers on the curing behavior of epoxy/amine systems. *Eur. Polym. J.* 2013. **49**: 3778.

Поступила 20.05.2014, принята 19.06.2015